

D4

XP-002415424

(C) WPI / Thomson

AN - 1993-096816 [12]  
 AP - JP19910194547 19910802  
 PR - JP19910194547 19910802  
 TI - Phosphorus-contg. epoxy! resin for mouldings, composites, etc. - is  
 prepd. by reacting epoxy! resin specified with polyhydric alcohol  
 IW - PHOSPHORUS CONTAIN POLYEPOXIDE RESIN MOULD COMPOSITE PREPARATION REACT  
 SPECIFIED POLY HYDRIC ALCOHOL  
 IN - BANNOU T; ENDO T; OHASHI K; UMEMO M  
 PA - (HOKK ) HOKKO CHEM IND CO LTD  
 PN - JP5039345 A 19930219 DW199312  
 PD - 1993-02-19  
 IC - C08G59/30; C07F0/655; C08G59/14  
 DC - A21 E11  
 AB - Resin is prepd. by reacting P-contg. epoxy resin of formula (I) with a  
 polyhydric phenol. n is 0-7, and R1 and R2 are each H, lower alkyl or  
 halogen.

The P-contg. epoxy cpd. is prepd. by reacting diphenyl phosphine oxide  
 and 1,4-benzoquinone to form diphenylphosphinyl hydroquinone and  
 reacting the diphenylphosphinyl hydroquinone with epihalohydrin in the  
 presence of an alkali (e.g. NaOH, KOH or Ca(OH)<sub>2</sub> in an amt. of 0.8-2.0  
 mol/equiv. phenolic OH gp.) at 40-130 deg.C for 0.5 -3 hr. to effect  
 concurrently addn. reaction and dehalogenation and removing the  
 coproduced salt by the filtration, etc., the excess epihalohydrin by  
 distn. or dissolving the reaction prod. in a solvent and washing the  
 soln. with water to remove the salt or the alkali cpd.

The epoxy resin (I) is also prepd. by reacting diphenyl-hydroquinone  
 by Williamson's synthesis to form diallyl ether and epoxidating  
 directly the diallyl ether or reacting the diallyl ether with HClO and  
 ring closing the reaction prod. with an alkali to form diglycidyl  
 ether where n is 0 and reacting the diglycidyl ether with  
 diphenylphosphinyl hydroquinone to provide epoxy resin where n is at  
 least 2. The polyphenol is e.g., bisphenol A or -F,  
 1,3-dihydroxybenzene or its alkyl deriv. or its ring-substituted  
 deriv. The epoxy resin is prepd. by melt reacting the epoxy resin (I)  
 and a polyphenol at 160-230 deg.C and maintaining the reaction mixt.  
 at 160-230 deg.C to effect the polycondensation reaction.

- USE/ADVANTAGE :

Resin has high flame-retarding activity and high heat resistance. Used  
 as insulating materials, materials for forming laminated boards,  
 sealing materials, moulding materials or composite materials.

.D

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39345

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/30	NHR	8416-4 J		
59/14	NHE	8416-4 J		
// C 0 7 F 9/655		7106-4H		

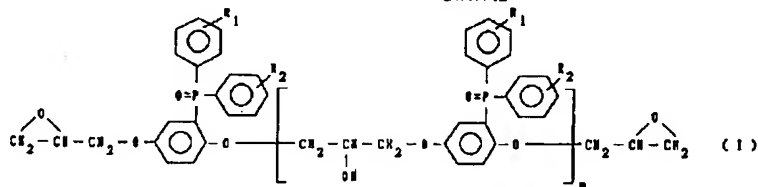
審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-194547	(71)出願人	000242002 北興化学工業株式会社 東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号
(22)出願日	平成3年(1991)8月2日	(72)発明者	大 橋 賢 治 神奈川県厚木市酒井2171 ヴィラハイッ T. 1201号
		(72)発明者	番 能 忠 神奈川県平塚市高村26高村団地38-101
		(72)発明者	梅 野 正 行 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎521-3
		(72)発明者	遠 藤 剛 神奈川県横浜市旭区さちが丘143-13
		(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 リン含有エポキシ樹脂

(57)【要約】

\* \* 【構成】



(nは0～7の整数である。またR<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。)で示されるリン含有エポキシ樹脂と多価フェノールとを反応させ

てなるリン含有エポキシ樹脂。

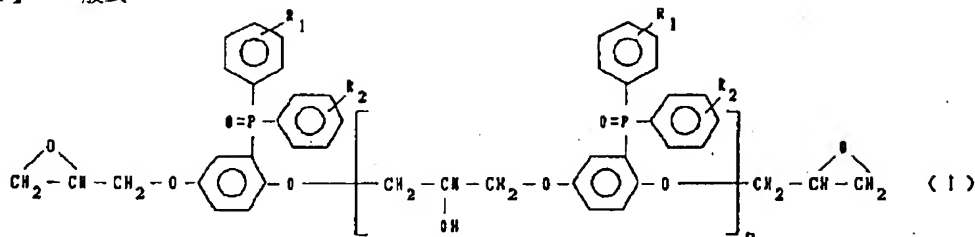
【効果】 このリン含有エポキシ樹脂は、難燃性と耐熱性とに優れている。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式

## \* 【化1】

\*



(式中、nは0～7の整数である。またR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。)で表わされるリン含有エポキシ樹脂と多価フェノール類とを反応させてなるリン含有エポキシ樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、難燃性と耐熱性を有する新規なリン含有エポキシ樹脂に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】エポキシ樹脂は、絶縁材料、積層板、封止材料、成形材料、複合材料などに広く用いられており、耐熱性、難燃性が求められている。

【0003】そのため、これまでエポキシ樹脂に難燃化、耐熱化を付与するために、添加する難燃剤として、①テトラブロムビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ブロム化フェノールノボラックのポリグリシジルエーテルなどのブロム化エポキシ化合物、②エポキシ樹脂と反応しないリン酸エステル型化合物、③エポキシ樹脂と反応させてリン原子をエポキシ樹脂に組み込むための芳香族化合物(特開昭61-13495号公報)あるいは脂肪族エーテル化合物(特開昭62-223215号公報)などが知られている。

【0004】しかしながら、ブロム化エポキシ化合物は、エポキシ樹脂に難燃化を付与することはできるが、※

※ブロム化エポキシ化合物が添加されたエポキシ樹脂は熱安定性、強度が低下し、火災時に有毒ガスが発生するという問題点があった。またエポキシ樹脂と反応しないリン酸エステル型化合物が添加されたエポキシ樹脂は、耐水性、耐熱性などが低下してしまうなどの問題点がある。

【0005】このように難燃性に優れるとともに耐熱性および耐水性に優れたエポキシ樹脂の出現が望まれている。本発明者らは、上記目的を達成するためにリン含有エポキシ樹脂に各種化合物を反応させて数多くのエポキシ樹脂を合成し、それらの難燃性や耐熱性について鋭意検討した。その結果、側鎖にリン原子を有するエポキシ樹脂が難燃性や耐熱性を有し、かつ有毒ガスの発生も少ないことを見い出して、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

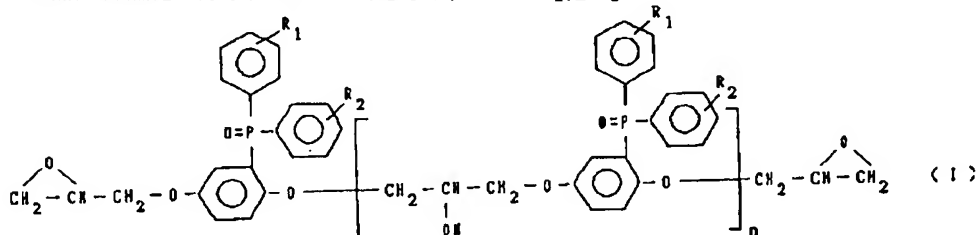
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、難燃性に優れるとともに耐熱性などにも優れたエポキシ樹脂を提供することを目的としている。

## 【0007】

【発明の概要】すなわち、本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、

## 【0008】

## 【化2】



【0009】(式中、nは0～7の整数である。またR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。)で表わされるリン含有エポキシ化合物と多価フェノール類とを反応させてなることを特徴としている。

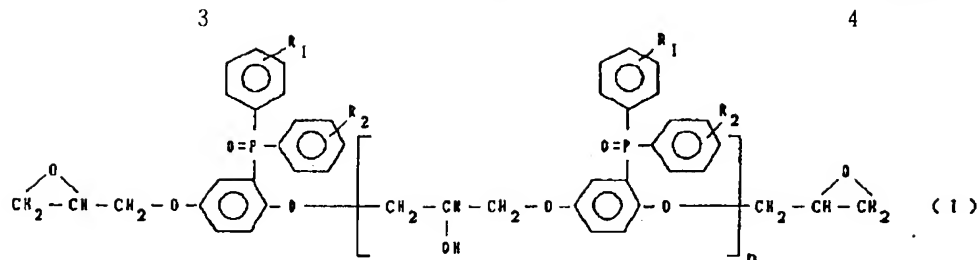
## 【0010】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係るリン含有エポ

キシ樹脂について具体的に説明する。まず本発明で原料として用いられる下記式(1)で示されるリン含有エポキシ化合物について説明する。

## 【0011】

## 【化3】



【0012】(式中、 $n$ は、0～7の整数である。また  $R_1$  および  $R_2$  は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。)  $R_1$  および  $R_2$  は同一であってもよく、また異なっているもよい。

【0013】ただし、 $R_1$ 、 $R_2$  が低級アルキル基、ハロゲンのとき、 $R_1$  がメタ位なら  $R_2$  もメタ位に、 $R_1$  がパラ位なら  $R_2$  もパラ位に置換する。低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、などが挙げられる。

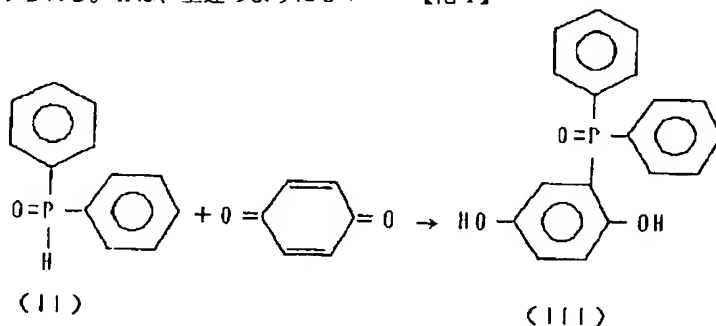
【0014】またハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、などが挙げられる。 $n$ は、上述のように0\*

\*～7であるが、好ましくは0～5、特に好ましくは0～3程度である。

【0015】このようなリン含有エポキシ化合物を製造するに際して原料として用いられる一般式(III)で示されるジフェニルホスフィニルヒドロキノンは、(Zh. Obshch. Khim.), 42(11), 第2415-2418 頁(1972)に記載の方法により、一般式(II)で示されるジフェニルホスフィンオキシドと1,4-ベンゾキノンをとを反応させて得られる。

【0016】

【化4】

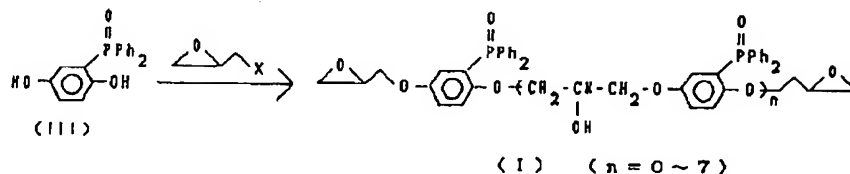


【0017】一般式(1) (式中  $n=0\sim7$ ) で示されるリン含有エポキシ化合物は、上記のようにして得られた式(III)で示されるジフェニルホスフィニルヒドロキノンを、エピハロヒドリンとを反応させることによ※

※り製造することができる。

【0018】

【化5】



【0019】(式中、Phはフェニル基を示す) このようなジフェニルホスフィニルヒドロキノンをエピハロヒドリンとの反応は、アルカリの存在下に、付加反応と脱ハロゲン水素反応とを一挙に行なわせる。

【0020】エピハロヒドリンとしては、具体的には、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリンなどが用いられるが、工業的には、エピクロロヒドリンが好ましい。

【0021】エピハロヒドリンの使用量および反応条件などによって、得られるエポキシ樹脂の分子量が決定さ

れる。上記のような反応によっては、多くの場合、式中  $n=0\sim7$  である化合物が得られる。

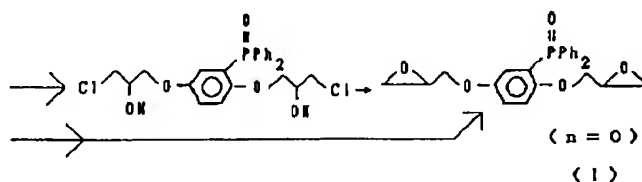
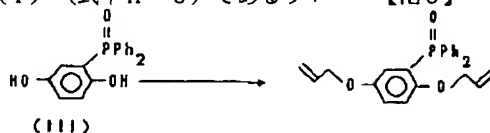
【0022】アルカリとしては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム等が挙げられるが、通常は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが用いられる。

【0023】アルカリは、前記式(III)で示されるジフェニルホスフィニルヒドロキノンのフェノール性水酸基1当量に対し、通常0.8～2.0モル、好ましくは1.0～1.7モルの量で用いられる。

5

【0024】反応温度は40～130℃、好ましくは80～120℃である。反応時間は30分～3時間、好ましくは90～120分間である。反応終了後、副生した塩を濾過等により除去し、過剰のエピハロヒドリンを除去するか、あるいは適当な溶媒に溶解して水洗して塩や過剰のアルカリを除くと、本発明のエポキシ樹脂が得られる。

【0025】また一般式(I) (式中n=0)であるリ\*



【0027】(式中、Phはフェニル基を示す) 一般式(I)において、nが2以上であるエポキシ化合物は、上記のようにして得られた一般式(I) (式中n=0)であるエポキシ化合物と、式(III)で示されるジフェ

\*ン含有エポキシ化合物は、下記に示すように、式(II)で示されるジフェニルホスフィニルヒドロキノンをいわゆるウィリアムソン法によりジアリルエーテルとし、直接エポキシ化するか、あるいは次亜塩素酸を作用させた後、アルカリによって閉環してジグリシジルエーテルとすることにより製造することができる。

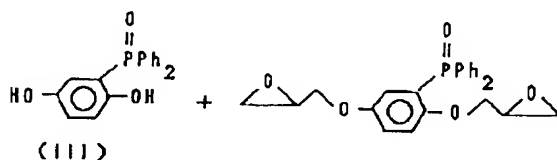
【0026】

【化6】

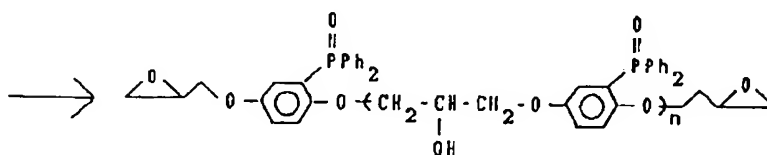
20※ニルホスフィニルヒドロキノンをとを反応させることにより製造することができる。

【0028】

【化7】



(一般式(I)において、n=0  
であるエポキシ化合物)



【0029】(式中、Phはフェニル基を示す) この反応では、反応原料のモル比を変化させることによって、得られるエポキシ化合物の分子量が変化する。

【0030】この反応は、発熱反応であって両成分を160～250℃、好ましくは190～200℃で熔融混合し、この温度に熔融混合物を維持すると、重付加反応が進行する。

【0031】このような反応は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ化合物、アンモニウム化合物、イミダゾール、トリフェニルホスフィンなどの

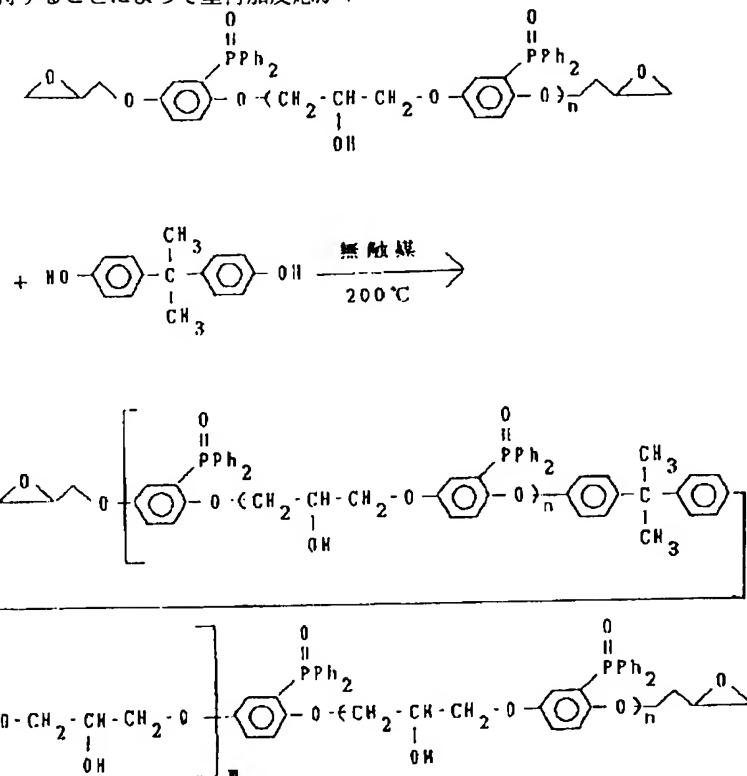
触媒を用いなくてもスムーズに進行する。このため得られるエポキシ樹脂中に、触媒が残存せず、物性の低下を避けることができる。

【0032】反応の終点は、得られるエポキシ化合物のエポキシ当量を経時的に測定し、安定したところとするが、一般的には反応時間は3～4時間程度である。なお従来公知のエポキシ化合物の製造方法特に2段階によるエポキシ化合物の製造方法では、上記のような無機アルカリ化合物、アンモニウム化合物、イミダゾール、トリフェニルホスフィンなどの触媒の使用が不可欠であり、

しかも反応後の触媒の除去が困難であるため、得られるエポキシ化合物中に残存するという問題点があった。

【0033】次に本発明で原料として用いられる多価フェノールについて説明する。多価フェノールとしては、たとえば2,2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、およびビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン〔ビスフェノールF〕等のビス(p-ヒドロキシフェニル)アルカン類、およびこれらの核ハロゲン置換体、1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾール)等のジヒドロキシベンゼン類および、これらのアルキル化合物および核ハロゲン置換体などが用いられ、好ましくはビスフェノールAが用いられる。

【0034】本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、上記式(1)で示されるリン含有エポキシ化合物と多価フェノールとの反応により得られる。リン含有エポキシ化合物と多価フェノールとの反応は、両者を160~230℃、好ましくは190~200℃で溶融混合し、この温度に溶融混合物を維持することによって重付加反応が\*



【0038】(式中、nは0~7の整数であり、mは0~5の整数である。)上記のような本発明に係るエポキシ樹脂は、従来周知のエポキシ樹脂と同様にして、硬化剤を用いて硬化することができる。

【0039】硬化剤としては、アミン系化合物、酸無水物、フェノール系ノボラックおよびこれらの誘導体など特に制限されることなく用いられる。硬化条件は、硬化剤の種類によって異なるが、通常硬化温度は常温から2

\* 進行して行なわれる。

【0035】このような反応は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ化合物、アンモニウム化合物、イミダゾール、トリフェニルホスフィンなどの触媒を用いなくてもスムーズに進行する。このため得られるエポキシ樹脂中に、触媒が残存せず、物性の低下を避けることができる。

【0036】反応の終点は、得られるエポキシ樹脂のエポキシ当量を経時的に測定し、安定したところとするが、一般的には反応時間は3~4時間程度である。多価フェノールが2,2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)である場合には、上記式

【1】(式中R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素)で示されるリン含有エポキシ化合物と多価フェノールとの反応は、下記式のように進行すると推定される。

【0037】

【化8】

00℃の範囲であり、硬化時間は、数分から数10時間である。

【0040】本発明に係るエポキシ樹脂は、充填剤、顔料、可塑剤、希釈剤、増量剤、可撓性付与剤、他の耐燃性付与剤などを配合して使用することができる。このようなエポキシ樹脂は、耐燃性、難燃性が要求される分野たとえば絶縁材料、積層板、封止材料、成形材料、複合材料などに有効に使用できる。

【0041】なお本発明に係るリン含有エポキシ樹脂に、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル（BGE）などの希釈剤を添加してもよく、このようにすると、リン含有エポキシ樹脂が軟化して、硬化剤と均一に混合することができる。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は難燃性に優れるとともに耐熱性にも優れ、火災時に有毒ガスの発生も少ない。しかも本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、触媒を用いることなく製造することができる。

【0043】したがって、本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、難燃性、耐熱性が要求される絶縁材料、積層板、封止材料、成型材料、複合材料などに有効に使用できる。

【0044】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0045】

##### 【実施例1】

一般式（I）（式中 $n=0$ ）であるエポキシ樹脂の製造 温度計、攪拌器、滴下漏斗を取り付けた反応容器に、ジフェニルホスフィニルハイドロキノン217gおよびエピクロルヒドリン1300gを仕込み、窒素置換を行なった後、105℃まで加熱した。次いで48%水酸化ナトリウム水溶液175gを30分にわたって滴下した。その間反応温度を100～110℃に保ち、さらに同温度で1時間攪拌した。

【0046】反応終了後、濾過して得た炉液を濃縮したところ、淡黄色で透明な半固形状のエポキシ樹脂を得た。これをベンゼン1500mlで溶解し、水洗を行ない、ベンゼンを留去した後、ブタノールから再結晶し、白色の結晶を得た。

【0047】このものは収量204g、融点143.0～145.5℃、エポキシ当量は219g/eqであった。得られた白色結晶を赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルおよび元素分析により分析したところ、次の結果が得られた。

【0048】すなわち、赤外吸収スペクトルは図1に示すとおりであった。また、NMRスペクトルでは、ベンゼン環に基く水素原子の吸収の比は、13:10（理論値13:10）であった。

【0049】また、元素分析の結果は、炭素68.5%（理論値68.2%）、水素5.4%（理論値5.5%）、リン7.6%（理論値7.3%）であった。これらの結果から、得られた白色結晶はジフェニルホスフィニルハイドロキノンジグリシジルエーテル（一般式（I）において $n=0$ であるエポキシ樹脂に相当する）であることが確認された。

【0050】また、液体クロマトグラフィーの分析結果から、上記白色結晶はジフェニルホスフィニルハイドロキノンジグリシジルエーテルを99.7%以上の純度で含有していることが確認された。

【0051】攪拌機、冷却管、窒素ガス導入装置および温度計を備えた四ツ口フラスコに、上記のようにして得られたジフェニルホスフィニルハイドロキノンジグリシジルエーテル（エポキシ当量219g/eq）844gおよびビスフェノールA 228gを仕込み、窒素ガスを流しながら、200℃まで加熱し、透明熔融状態にした。この温度に保ちながら4時間攪拌して、反応を行なった。

【0052】得られた固体状リン含有エポキシ樹脂は、エポキシ当量645g/eqであった。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂に、表1に示すような量で希釈剤としてのBGEを添加し、さらに硬化剤としてDDM（4,4'-ジアミノジフェニルメタン）を添加して、140℃で2時間加熱してエポキシ樹脂硬化体を製造した。

【0053】得られたエポキシ樹脂硬化体について、耐熱性をJIS K-6911(1979)耐熱性のA法により測定した。またこのエポキシ樹脂硬化体のガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。なお表1には、エポキシ樹脂硬化体中のリン/ブロム含量(%)を併せて示す。

#### 【0054】

【比較例1】実施例1と同様にしてエピコート828

〔油化シェル（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（多官能エポキシ樹脂）、エポキシ当量188g/eq〕608gおよびテトラブロムビスフェノールA 435gから得られた固体状エポキシ樹脂はエポキシ当量713g/eqであった。

【0055】得られたエポキシ樹脂について、実施例1と同様にして耐熱性を測定した。

#### 【0056】

【比較例2】エピコート828〔油化シェル（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（多官能エポキシ樹脂）、エポキシ当量188g/eq〕654gおよびビスフェノールA 182gを仕込み、120℃まで加熱し、透明熔融状態にした。

【0057】こののちビスフェノールAに対して100ppmの2-エチル-4-メチルイミダゾールを加え、温度を170℃まで上げて4時間反応を行なった。得られた固体状エポキシ樹脂は、エポキシ当量577g/eqであった。

【0058】得られたエポキシ樹脂について、実施例1と同様にして耐熱性を測定した。

#### 【0059】

【表1】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配 合 割 合 ( 重 量 比 )	実施例 1 のエポキシ 樹脂	100	100	100
	比較例 1 のエポキシ 樹脂			
	比較例 2 のエポキシ 樹脂			
	BGE	100	100	100
	DDM	57	56	58
リン/ブロム含量 (%)		2.2/0	0/9.6	0/0
耐燃性	燃焼時間 (秒)	1	5	>180
	燃焼距離 (mm)	8	15	>50
ガラス転移温度 (℃)		71	70	74

【0060】なお以下に一般式 (I) において、 $n=2$  であるリン含有エポキシ化合物の製造方法を示す。

【0061】

【参考製造例】

一般式 (I) (式中  $n=2$ ) であるエポキシ樹脂の製造  
攪拌機、冷却管、窒素ガス導入装置および温度計を取り  
付けた四ツ口フラスコに、実施例 1 で得られたジフェニ  
ルホスフィニルハイドロキノンジグリシジルエーテル  
(エポキシ当量 219 g/eq) 760 g、ジフェニルホ  
スフィニルハイドロキノン 279 g を仕込み、窒素ガス

を流しながら、200℃まで加熱し透明な熔融状態にし  
た。この温度に保って 4 時間反応を行なった。

【0062】得られた固体状エポキシ化合物はエポキシ  
当量 804 g/eq であり、一般式 (I) において、 $n=2$   
であるエポキシ化合物であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で原料として用いられるエポキシ化  
合物 (一般式 (I) で示され、式中  $n=0$  であるもの) の  
赤外吸収スペクトルである。



【図1】

